

PHOTOMASK BLANK

Patent Number: JP59090852
Publication date: 1984-05-25
Inventor(s): MATSUI SHIGEKAZU; others: 03
Applicant(s):: HOSAKA GLASS KK
Requested Patent: ☐ JP59090852
Application Number: JP19820199786 19821116
Priority Number(s):
IPC Classification: G03F1/02 ; H01L21/30
EC Classification:
Equivalents: JP1420094C, JP62027386B

Abstract

PURPOSE: To enable removal of remaining Cr without requiring overetching at the time of development by raising nitride degree of a Cr layer near a substrate in a photomask blank prepared by forming the Cr layer contg. N on the transparent substrate.

CONSTITUTION: The photomask is obtained by laminating an N-contg. Cr layer 22 comparatively high in nitride degree and an N-contg. Cr layer 23 comparatively low in nitride degree on a transparent substrate 10 made of soda lime glass finely polished on the surface. Further, a Cr oxide layer 32 contg. N may be laminated on said Cr layer 23.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公告

⑯ 特許公報(B2)

昭62-27386

⑮ Int. Cl.

G 03 F 1/00
H 01 L 21/30

識別記号

GCA

庁内整理番号

V-7204-2H
Z-7376-5F

⑰公告 昭和62年(1987)6月15日

発明の数 1 (全5頁)

⑱ 発明の名称 フォトマスクブランク

⑲ 特 願 昭57-199786

⑳ 公 開 昭59-90852

㉑ 出 願 昭57(1982)11月16日

㉒ 昭59(1984)5月25日

⑳ 発 明 者	松 井	茂 和	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉑ 発 明 者	加 賀 谷	健 一	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉒ 発 明 者	牛 田	正 男	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉓ 発 明 者	丸 山	光 一	東京都新宿区西新宿1丁目13番12号	株式会社保谷硝子内
㉔ 出 願 人	ホーヤ株式会社		東京都新宿区中落合2丁目7番5号	
審 査 官	石 井	良 和		

2

㉕ 特許請求の範囲

1 透明基板上に窒素を含むクロム層を積層させ、または該クロム層に更に酸化クロム層を積層させてなるフォトマスクブランクにおいて、該クロム層のうち、窒化度が該透明基板に近い層に大きく、かつ遠い層に小さいことを特徴とするフォトマスクブランク。

発明の詳細な説明

この発明は半導体素子、IC、LSI等の半導体製造に使用されるフォトマスクブランクに関する。

この種のフォトマスクブランクとしては、基本的に第1図aに示されるように透明基板1上に真空蒸着法、スパッタリング法またはイオンプレーティング法等によつてクロム層2を積層させた、比較的表面反射率の高いものと、同図bに示されるように前記クロム層2上に更に酸化クロム層3を積層させて反射防止層付きのもの(低反射フォトマスクブランク)と、同図cに示すように透明基板1上に酸化インジウム、酸化スズなどの帯電防止用の透明導電膜1'を積層して、導電性をもつた透明基板1'を使用し、この透明基板1'上に前述したクロム層2更にこのクロム層2上に酸化クロム層3を積層した透明導電膜付きフォトマスクブランクがある。したがつて、この発明においては、単に透明基板というときは、後述するよう

このようなフォトマスクブランクを半導体製造に使用される際には、第1図aに示したクロム層2または同図bに示した酸化クロム層3上にそれぞれレジスト(本例ではポジレジスト)を塗布し、所望のパターンを適当な露光装置により露光させた後、レジストを現像して形成されたパターンのうちから、露光された部分のレジストと、その下のクロム層2、酸化クロム層3をエッチングしたうえで、前記現像によつて溶解しなかつたレジストを剝離して、所定の半導体製造用フォトマスクを得るものである。

ここまでの工程中、前記レジストの塗布後は、レジスト膜とフォトマスクブランク(より詳しくはクロム層2または酸化クロム層3)との接着性を高め、レジスト中の溶媒を蒸着させるためにブレイクと呼ばれる熱処理工程を必要とする。この熱処理工程中またはその後工程で第2図aに示すようにレジスト4上に異物5が乗つた場合、その異物5下のレジスト4は、前述した露光によつても未露出部分となつて、現像後のレジスト40が同図bに示すように残ることから、次のエッチング工程、レジスト剝離工程後において同図cに示すようにクロム残り20、30が発生する。このようなクロム残り20、30は直径約1(μm)の大きさを有し、1μmオーダーの高精度パターンが要求されるフォトマスクとしては致命的欠陥となる。このクロム残り20、30の除

3

去手段としては、オーバーエッチングすることが考えられるが、その場合パターン寸法が極めて細くなり、微細寸法の制御に支障を来すことになる。以下、このオーバーエッチングによる欠陥を従来のフォトマスクブランクを挙げて具体的に説明する。

表面を精密研磨した透明ガラス基板上に、圧力 1×10^{-3} (Torr) の Ar と N_2 をそれぞれモル比 85% : 15% にした混合ガス中で、プレーナマグネ
 10 ロン直流スパッタリングにより窒素を含むクロム層 (650 Å) (第 1 図 b にて 2 に相当する。) を積層させる。次に、同一真空中で、Ar と NO をそれぞれモル比 80% : 20% にした混合ガス中で同様の
 スパッタリングにより前記クロム層上に、窒素を
 15 含むクロム酸化層 (第 1 図 b にて 3 に相当する。) を積層させ第 1 図 b に示したような低反射ブランクを製造した。この低反射ブランクは、前述したようにレジスト塗布、露光現象及びレジスト
 剥離の各工程の後、硝酸第 2 セリウムアンモニ
 ウム 165 g と過塩素酸 (70%) 42 ml に純水を加え
 20 て 1000 ml にしたエッチング液 (19~20°C) でウェットエッチングすることにより所定のパターンを
 形成した場合、エッチング時間が 30 (sec) でアン
 ダーカット量が約 0.28 (μm) であつた。こ
 25 こで、アンダーカット量とは、第 2 図 d に示すよう
 にオーバーエッチングした場合においてレジスト
 4 1 下の幅寸法 x_1 と、窒素を含むクロム層 2 1
 及び窒素を含むクロム酸化層 3 1 の最大寸法 x_2
 との差である。

そこで、エッチング時間を更に経過させてアン
 30 ダーカット量及びクロム残り密度を測定した結果
 をそれぞれ第 3 図の特性曲線 a 及び b で示す。特
 性曲線 a によれば、オーバーエッチングすること
 によりアンダーカット量を増加させ、また特性曲
 線 b によれば、クロム残り密度を減少させること
 35 になる。

次に (エッチング時間) / (ジャストエッチ
 ング時間) に対するクロム残り密度の関係を第 4 図
 の特性曲線 c で示す。ここでジャストエッチ
 40 ング時間とは縦方向 (厚み方向) のエッチング速度が
 飽和するまでに要する時間である。同図の曲線 c
 によれば、クロム残り密度を 0.1 (個/cm) 以下
 にするには、エッチング時間をジャストエッチ
 ング時間の 2 倍以上も要する。

したがつて、従来のフォトマスクブランクは、
 クロム残りの除去手段としてオーバーエッチング
 するしかなく、そのオーバーエッチングにより半
 5 導体製造で要求される微細寸法のパターン制御を
 困難にしていた。

この発明の目的は、過剰なオーバーエッチング
 をすることなく、クロム残り密度を減少させたフ
 10 トマスクブランクを提供することである。この
 ような目的の達成手段としては、 N_2 ガスのモル
 比を多くして各層のエッチング速度を大きくする
 ことが考えられるが、その場合アンダーカットレ
 ートが大きくなつて微細寸法の制御が困難にな
 り、根本的な解決にはなり得ない。

そこで、本発明者は、特に透明基板上に積層し
 15 た窒素を含むクロム層が従来はほぼ同一の窒化度で
 構成されていたのに対して、この窒素を含むクロ
 ム層のうち、透明ガラス基板に近い層と遠い層と
 に分け、エッチング速度を近い層にて比較的早く
 して、遠い層にて遅くすることにより、過剰なオ
 20 ーバーエッチングをすることなく、クロム残りを
 除去することを見出した。以下、この発明に係る
 フォトマスクブランクの実施例を挙げて詳細に説
 明する。

第 5 図 a 及び b は、従来品の第 1 図 a 及び b に
 25 それぞれ対応して示した、この発明の実施例によ
 る断面図である。第 5 図 a は、比較的表面反射率
 の高いフォトマスクブランクの例で、表面を精密
 研磨したソーダライムガラスからなる透明基板 1
 0 上に、窒化度が比較的大きい窒素を含むクロム
 層 2 2 を、そのクロム層 2 2 上に窒化度が比較的
 小さい窒素を含むクロム層 2 3 をそれぞれ積層し
 てなるフォトマスクブランクであり、第 5 図 b は
 更に前例のフォトマスクブランクのクロム層 2 3
 30 上に窒素を含む酸化クロム層 3 2 (膜厚 250 Å)
 を積層してなる低反射フォトマスクブランクであ
 る。

そこで、この低反射フォトマスクブランクにつ
 いてクロム層 2 2 とクロム層 2 3 の各窒化度を相
 対的に変えたものを表に示すように用意し、膜厚
 についてはクロム層 2 2 を 150 Å、クロム層 2 3
 については 500 Å にし、このクロム層 2 3 上に前述した酸
 40 化クロム層 3 2 を積層し、光学濃度については、
 所望値 3.0 が得られるようにスパッタリング速度
 を調整し、その他は従来と同様なスパッタリング

(3)

6

5

法により各層を積層する。

	クロム層22 モル比Ar:N ₂	クロム層23 モル比Ar:N ₂
実施例1	75:25	85:15
実施例2	60:40	85:15
実施例3	40:60	85:15
従来品	85:15	85:15

これらの実施例1、2、及び3によれば、先ずエッチング時間に対するアンダーカット量の特性格線は第3図の曲線aに示したものといずれもほぼ同一であつて、しかも（エッチング時間）／（ジャストエッチング時間）に対するクロム残り密度の特性では、それぞれ第4図の特性曲線d、e、及びfで示される。すなわち、いずれの実施例も、クロム残り密度を0.1（個/cm）以下にする場合には、ジャストエッチング時間に対するエッチング時間を1.4倍以上にすれば良いことになる。ここで、クロム層22、23の積層におけるArとN₂の混合ガス中の窒化度に対するエッチング速度の関係は第6図の曲線gで示されるように、エッチング速度は窒化度が大きくなるに従つて増大する傾向にある。そして、クロム層22はクロム層23よりも窒化度を大きくするに従つて（曲線d→e→f）、クロム残り密度を小さくすると共に、（エッチング時間）／ジャストエッチング時間を小さくし、1.0に近づけることができる。

したがつて、この発明によれば、従来品のように過剰なオーバーエッチングをすることなく、クロム残り密度を減少させることができる。

5 5 法としてスパッタリング法以外に真空蒸着法、イオンプレーティング法等でもよく、透明基板としてソーダライムガラス以外にボロンシリケートガラス、石英ガラス、サファイア等はもとより、透明導電膜付きの透明基板でもよく、また、第5図aに示した表面反射率の高いフォトマスクブラン

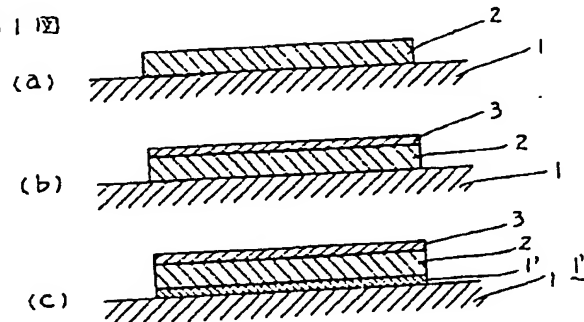
10 aに示した表面反射率の高いフォトマスクブラン

15 図面の簡単な説明

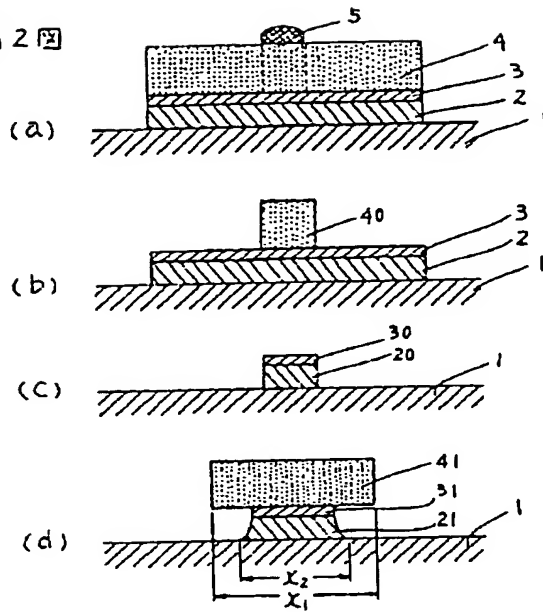
第1図a、b及びcは従来のフォトマスクブランクの断面図、第2図a、b、cは前記ブランクを使用したレジスト塗布、露光現象、レジスト剝離の各工程の断面図、第2図dはアンダーカット量を示す断面図、第3図はエッチング時間に対するアンダーカット量及びクロム残り密度を示す特性図、第4図は（エッチング時間）／（ジャストエッチング時間）に対するクロム残り密度を示す特性図、第5図は本発明によるフォトマスクブランクの断面図、並びに第6図は窒化度に対するエッチング速度の特性図である。

10 ……透明基板、22 ……窒化度が大きいクロム層、23 ……窒化度が小さいクロム層、32 30 ……酸化クロム層。

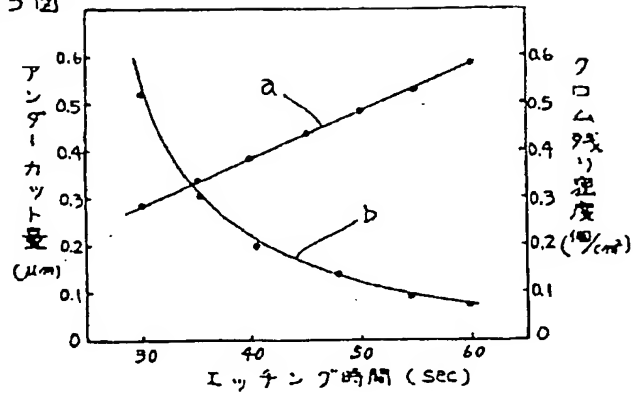
第1図



第2図



第3図



第4図

